

# 極薄シリコン酸化膜の 形成と界面評価技術

野村 滋・福田 永 共著

株式会社 リアライズ社

## 第2章

# 極薄シリコン酸化膜形成技術

### 1. はじめに

シリコン酸化膜は、Si表面を酸化性雰囲気中、高温で酸化することによって形成することができる。得られた酸化膜は優れた絶縁性を示し、また熱的および化学的にも極めて安定である。その微視的な構造を見ると、Si原子を中心として4つの酸素原子が正四角錐頂点に位置する規則正しい配置（テトラヘドラ構造）をしている。酸化膜全体としては、このテトラヘドラ構造を基本構造としてランダムなネットワークを構成している。また膜の均一性は極めて良好である。このため、シリコン酸化膜はほぼ完全にSi原子1に対して酸素原子2の化学量論比を保っている。しかしながら、酸化膜の電気的特性は、外部からの不純物の侵入に対して極めて敏感であり、酸化時における金属不純物等の汚染には十分な配慮が必要である。また酸化膜の構造やその特性は酸化方法によっても影響を受ける。

近年の大幅な集積度の向上に伴って、ゲート酸化膜は各世代ごとに薄くなってきている。その反面、酸化膜への要求はますます厳しくなっている。今後の熱酸化技術においては、制御性よくかつより高品質な酸化膜を形成することが不可欠となる。この章では、各種の酸化法について述べた後、酸化膜形成機構について議論し、最後に量産用の酸化膜形成装置および次世代の酸化技術について触れる。

### 2. 酸化膜形成方法

Siの熱酸化は、通常、酸化性ガス（酸素あるいは水蒸気）雰囲気中、700～1200℃の高

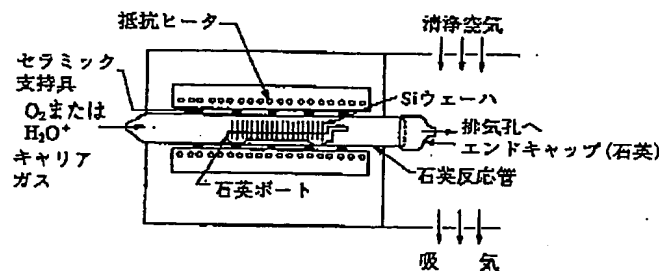


図 2-1

抵抗加熱酸化炉の断面図<sup>1)</sup>

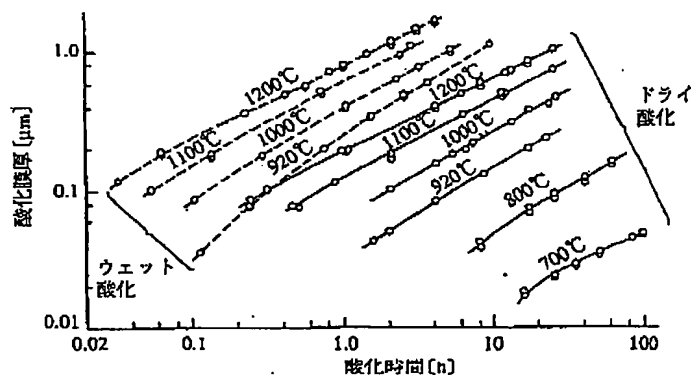


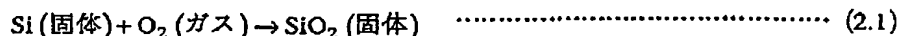
図 2-2

Siの熱酸化におけるドライ酸化とウェット酸化の比較<sup>2)</sup>

温で熱処理することによって行われている。デバイスの製造工程における酸化膜は、選択酸化膜、素子分離膜、ゲート酸化膜、層間絶縁膜、表面保護膜と多目的に用いられており、個々の用途に応じて各々の長所を最大限に生かした形で行われている。基本的な熱酸化装置の構成を図2-1に示す<sup>1)</sup>。反応炉は抵抗加熱の炉と円筒状の熔融石英のチューブから構成されている。石英反応管中には多くの溝が付けられた石英のポートがあり、Siウェーハはこの上に並べられる。反応管には高純度の乾いた酸素あるいは純粋な水蒸気を送られるようになっている。反応管のSiウェーハを出し入れする側は、フィルターを通した空気が常に上から下に流れている（ダウフロー）。酸化装置は通常マイクロプロセッサが使われている。ガス流の切り替えを制御したり、Siウェーハの出し入れを自動的に制御する。また酸化温度の上昇下降プロファイルを制御したり、酸化温度を±1℃以内に保つように高精度に制御される。熱酸化における酸化膜形成方法は、大きく分けて常圧酸化法、高圧酸化法および急速酸化法に分類される。

常圧酸化法とは、1気圧下で酸化性雰囲気中で行うもので、デバイス製造工程で最も一般的に行われているものである。酸化種によってドライ酸化（希釈酸化）、ウェット酸化、塩酸酸化などに分けられる。ドライ酸化は、高温に保持された石英炉芯管内に十分乾燥した高純度酸素を導入して行われる。ドライ酸化は、酸化剤として酸素のみを用いるので成長速度は遅くなるが、均一でかつ良質の薄い酸化膜が得られるので、MOS工程でのゲート酸化膜形成や不揮発性メモリのトンネル酸化膜形成に広く用いられている。図2-2にドライ酸化とウェット酸化の酸化時間-酸化膜厚の関係を示した<sup>2)</sup>。ドライ酸化では、1100℃以上の高温でかつ0.1μm以上の厚い領域では、酸化膜厚の2乗が酸化時間に比例する傾向を示す。逆にドライ酸化を用いて10nm以下の薄い酸化膜を形成しようとする場合、酸化温度を下げるかあるいは不活性ガス（N<sub>2</sub>、Arなど）で酸素を希釈（希釈酸化）することで、より一層成長を遅くして酸化膜を形成することが可能である<sup>3)</sup>。しかしながら、酸化膜の品質についての正確な情報は少ない。

酸素を酸化剤とするドライ酸化は次の過程により進行する。



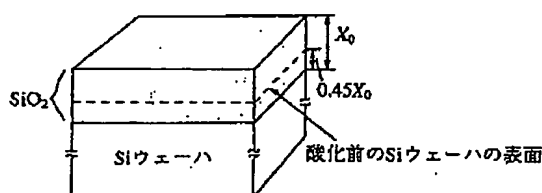
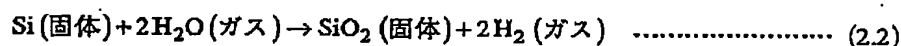


図 2-3  
熱酸化によるSi上のSiO<sub>2</sub>成長<sup>4)</sup>

この反応式は、酸化種である酸素が表面のSi原子と反応しSiO<sub>2</sub>を形成し、その後形成したSiO<sub>2</sub>層を拡散しSiO<sub>2</sub>/Si界面に達して、新たな反応を起こす過程を表わしている。酸化の過程でSiO<sub>2</sub>/Si界面は順次Si内部に向かって移動する。しかし、SiとSiO<sub>2</sub>の分子量と密度の差からSiO<sub>2</sub>の体積は約2倍に膨張するので、酸化膜の表面は酸化前のSi表面とは異なる。SiとSiO<sub>2</sub>の密度 (Si : 2.33, SiO<sub>2</sub> : 2.24) と分子量 (Si : 28.09, SiO<sub>2</sub> : 60.08) から、図2-3に示すように、酸化膜の最終的な厚さをX<sub>0</sub>と

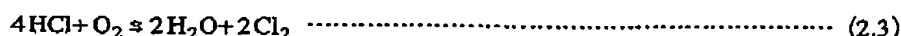
すれば、Siウエーハはそのうちの0.45X<sub>0</sub>を消費したことになる<sup>4)</sup>。

ドライ酸化以外に、酸化種として水蒸気を用いるウェット酸化がある。以前は、純水を加熱して発生する水蒸気を直接石英炉芯管内に導入するか、あるいは酸素によるバブリングを併用して行われていた。現在では酸素と水素ガスを同時に石英管に導入し、燃焼によって生じる水蒸気を用いる方法が一般的である（燃焼酸化あるいはパイロジェニック酸化と呼ぶ）。ウェット酸化（燃焼酸化）では、次の化学反応により酸化が進行する。



H<sub>2</sub>O分子は、SiO<sub>2</sub>中での拡散係数が大きい（酸素に比べて約3桁高い）ために、SiO<sub>2</sub>/Si界面での反応が促進されて成長が速くなる（図2-2）。水蒸気発生源としては、水素と酸素の燃焼を用いるのが一般的である。燃焼熱で炉内の温度分布が乱れることを防止するために外部燃焼方式が広く使用されている。このようなウェット酸化はドライ酸化に比べて成長速度が速いことから、素子分離工程に主に使用されている。また、水素と酸素、不活性ガスの比率を変えることにより成長速度が変えられる。また、得られた酸化膜の膜質が比較的良好なことからゲート酸化工程に一部使用されている。さらに、ウェット酸化での酸化膜は、比較的低い温度で粘性流動しやすいために、凹凸や段差のある構造の酸化膜形成にも適している。

常圧酸化法の中で、酸化雰囲気中にHCl、Cl<sub>2</sub>、Clイオン、NF<sub>3</sub>等のハロゲンを微量に添加する酸化方法がある。代表的な方法として塩酸（HCl）酸化が挙げられる。これらは、不純物や膜中のNa<sup>+</sup>イオンのゲッタリングを目的としている。また、積層欠陥（OSF）の生成を抑制できることなどの利点がある<sup>5)</sup>。HClやCl<sub>2</sub>の精製が酸素や水ほどには確立されておらず、また薄い膜厚を得るためには制御性が低下することから、高品質の酸化膜を形成するための不可欠の技術というわけではない。高濃度になると基板のエッチング作用も出てくる。HClを酸素中に添加した雰囲気中で酸化すると、HClを添加しない場合に比べて酸化速度は増加する。塩酸酸化では次のような反応が起きると考えられる<sup>6)</sup>。



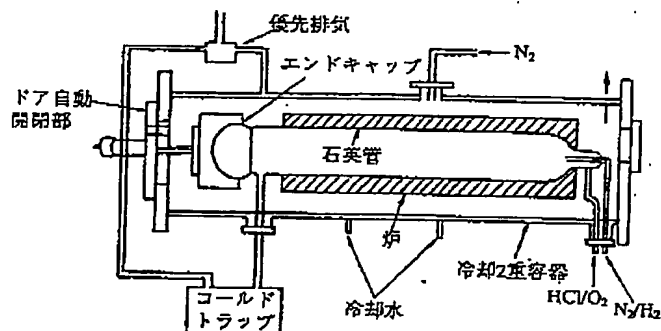


図 2-4  
高圧酸化炉の断面図<sup>9)</sup>

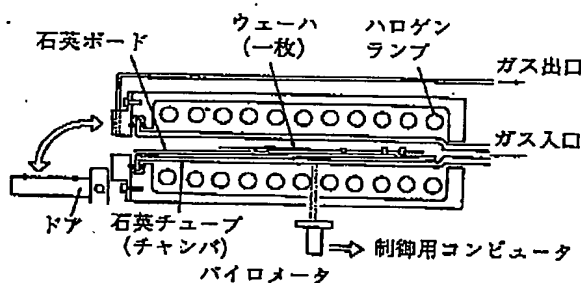


図 2-5  
急速酸化炉の断面図<sup>9)</sup>

この反応によって水が生成され、酸化速度が大きくなる。酸素中にごくわずかの $\text{NF}_3$ を添加しても著しい酸化の増速が生じる<sup>7)</sup>。しかしながら、増速の程度は $\text{NF}_3$ 濃度にピークを持っており、 $\text{NF}_3$ 濃度が高くなると逆に酸化の増速は少なくなる。これは、 $\text{NF}_3$ 濃度が高いとそれだけフッ素ラジカルの生成量も多くなって酸化膜表面でエッチングが同時に進むためと考えられている。

高圧酸化とは、高圧下 (5~20気圧) で酸化を行うもので、圧力による加圧酸化を利用し、酸化速度を増加させるものである。装置としては、図2-4に示すように通常の酸化炉の外側をステンレスの高圧容器でおおひ、石英管内部と外部の圧力バランスをとるようにしている。利点としては、酸化速度の増加により酸化温度が下げられるので<sup>8)</sup>、ウェーハの反り、歪みや欠陥を防止できることが挙げられる。生産に用いられているのは高圧蒸気を発生させるものが多い。石英容器を用いた実験では15気圧までの加圧酸化の試みがある。用途としては、バイポーラ、MOSの素子分離膜形成、多結晶シリコンの酸化が考えられ、今後用途はさらに広がると思われる。

赤外線加熱による急速熱酸化 (RTO: rapid thermal oxidation) 法は、タングステンハロゲンランプやアークランプからの赤外光 (主波長 $1\mu\text{m}$ ) を用いた酸化方法である。図2-5はその装置構成を示したものである<sup>9)</sup>。赤外光の主波長が、ちょうどSiの基礎吸収端と重なるため光の吸収効率がよく、高温短時間で薄い酸化膜を形成することができる。また、石英チャンバは加熱されないため、炉自体はコールドウォールである。RTO

法では、膜厚の均一性は電気炉の酸化に比べてやや劣る。しかしながら、バッチ処理ではなく枚葉処理であることから将来の大口径ウェーハに適していること、酸化膜の絶縁破壊特性が良好なことから今後期待される技術のひとつになっている。

### 3. 酸化膜形成機構

#### 3.1 酸化の過程

Si上の酸化膜の成長は、(2.1) 式に示した反応によって行われる。この反応のギブスの標準自由エネルギー変化は非常に大きく温度の上昇とともに低下する。これは、酸素の圧力がきわめて低い場合でもシリコンの酸化が進行することを意味する。酸素の平衡圧力は例えば、700℃で $10^{-37}$ 気圧、1200℃で $10^{-21}$ 気圧のオーダーである<sup>10)</sup>。酸化膜の成長は非平衡過程であり、この酸素分圧より高いことが必要となる。

水とSiの反応による場合は、酸化膜の格子間の水分子とSi原子の間で、あるいは中間的にできる水酸化シリコン基（シラノール）を介して、(2.2) 式のように進行する。高温における水は、水素と酸素の平衡状態を保ってわずかの酸素をつくるが、それによる酸化は無視できる。

酸素や水のような酸化種は次に、すでに存在する酸化膜を通り抜けて、Siとの界面まで達する必要がある。石英ガラス中の酸素および水の拡散係数 $D$ は次式によることが調べられている<sup>11), 12)</sup>。

$$D(\text{O}_2) = 1.5 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{3.09[\text{eV}]}{kT}\right) \left[\text{cm}^2/\text{s}\right] \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

$$D(\text{H}_2\text{O}) = 1.0 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{0.794[\text{eV}]}{kT}\right) \left[\text{cm}^2/\text{s}\right] \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

また、水による酸化で生成される水素の拡散係数は、

$$D(\text{H}_2) = 9.5 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{0.685[\text{eV}]}{kT}\right) \left[\text{cm}^2/\text{s}\right] \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

で表される<sup>13)</sup>。例えば、1050℃では、 $D(\text{H}_2\text{O}) = 9.5 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $D(\text{H}_2) = 2.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ であるから、水素は水よりもはるかに速く拡散するので、酸化膜の成長において水素の拡散は律速過程とはならない。

酸化膜の成長に影響を及ぼす因子としては、酸化種のほかにその酸化膜中での濃度勾配、イオンの付着や電圧印加による酸化膜の内部電界、不純物の存在による酸化膜の構造不安定性、あるいはそれらの相互作用などがある。また、酸化膜成長の律速過程は一定ではなく、膜厚によって因子の効果も変わってくる。さらに、再現性のよい結果を得るためには、酸化前の表面清浄化処理が重要である。

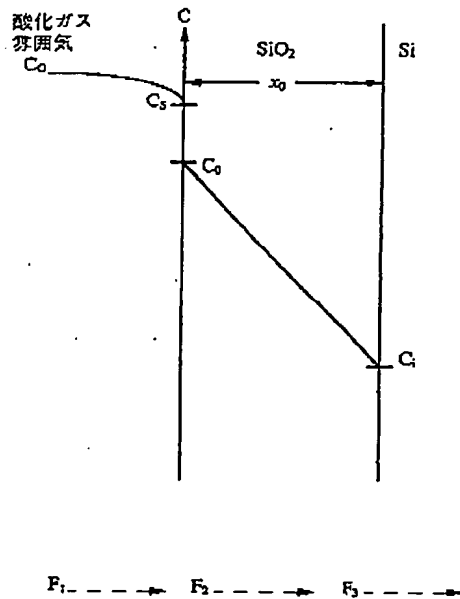


図 2-6  
Siの熱酸化モデル

### 3.2 Deal-Groveの理論

Siの熱酸化について、これまで数多くの実験データが蓄積されている。そのデータの解析から、酸化膜の成長機構はひとつのモデルで説明できるのではなく、酸化膜厚の領域、温度領域、酸化種圧力領域などによって異なる機構を考える必要があることがわかっている。半導体製造によく用いられる条件については、1965年にDealとGroveにより導かれたドライ酸化とウェット（燃焼）酸化についての一般式が有用であり、種々の条件で実験値とよく合う<sup>2)</sup>。これは、Wagnerにより取り扱われた金属酸化膜の成長モデル<sup>14)</sup>、すなわち、濃度勾配中の反応種の拡散モデルに基づいている。また、Pliskinの同様な立場でウェット酸化について解析した<sup>15)</sup>。

シリコン基板上に酸化膜が成長する過程を次のように仮定する。

- (1) 酸化種がすでに存在する酸化膜表面に吸着する。
- (2) 酸化膜中を拡散により通過する。
- (3) Siと酸化膜との界面で反応して新しいSi-酸素の結合をつくる。

この仮定の妥当性を示すものとして、Si表面の一部を白金などの金属で覆って、それをトレーサとして酸化膜との界面の移動を調べると反応は酸化膜の表面ではなく、Siとの界面で起こることを明らかにした実験結果がある。また、放射性同位元素を用いた深さ方向プロファイルの結果からも明らかにされている<sup>16)・19)</sup>。

Si基板上に $x_0$ の厚さの酸化膜が高温酸化によって成長するモデルを図2-6で考える。酸化膜表面、酸化膜中、酸化膜とシリコンとの界面での酸化種の流速をそれぞれ $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ とする。

$$F_1 = h(c^* - c_0) \quad \dots\dots\dots (2.7)$$

$$F_2 = \frac{D(c_0 - c_i)}{x_0} \quad \dots\dots\dots (2.8)$$

$$F_3 = k_r c_i \quad \dots\dots\dots (2.9)$$

ここで、 $c^*$ ,  $c_0$ ,  $c_i$ はそれぞれ、ガス中、酸化膜表面、酸化膜とSiの界面の酸化種濃度、 $h$ は輸送質量係数、 $k_r$ は酸化反応速度定数、 $D$ は酸化種の酸化膜中での拡散係数である。反応速度の釣り合い（平衡状態）から流速は、

$$F_1 = F_2 = F_3 = F \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

となり、酸化膜の単位体積あたりに含まれる酸化種の分子量を $N_1$ とすると、時間 $t$ についての酸化速度は(2.11)式で表わされる。

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{k_s c^*}{N_1 (1 + k_s/h + k_s x_0/D)} \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

境界条件として、 $t=0$ で $x_0=x_i$  (初期の酸化膜厚) とし、(2.11) 式を解くと、

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

が得られる。この式をLinear-Parabolic方程式という。ここで、

$$A = 2D \left( \frac{1}{h} + \frac{1}{k_s} \right) \quad \dots\dots\dots (2.13)$$

$$B = \frac{2Dc^*}{N_1} \quad \dots\dots\dots (2.14)$$

$$\tau = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B} \quad \dots\dots\dots (2.15)$$

である。(2.11) 式を解くことによって、酸化膜厚を次式のような時間の関数で表わすことができる。

$$\frac{x_0}{A/2} = \left( 1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B} \right)^{1/2} - 1 \quad \dots\dots\dots (2.16)$$

(2.12) 式において、酸化膜が比較的厚いとき (あるいは酸化時間が長いとき)、すなわち、 $t \gg A^2/4B$  のとき、

$$x_0^2 = B(t + \tau) \quad \dots\dots\dots (2.17)$$

と放物線の関数に近づき (2乗則)、酸化膜の成長は酸化種の拡散で律速される。一方、酸化膜が比較的薄いとき (あるいは酸化時間が短いとき)、すなわち、 $t \ll A^2/4B$  のとき、

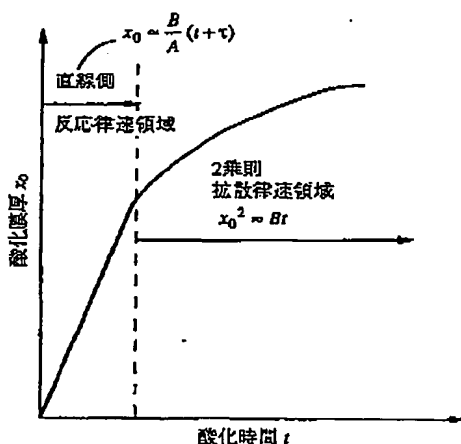


図 2-7

酸化速度の直線則と2乗則



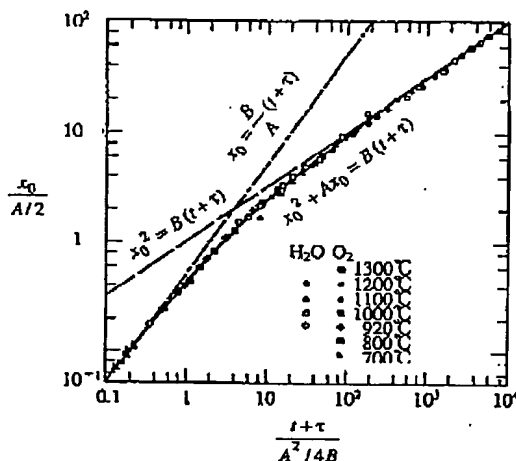


図 2-8  
Si酸化の一般則と極限形<sup>2)</sup>

$$x_0 = \frac{B}{A} (t + \tau) \quad \dots\dots\dots (2.18)$$

と線形の関数に漸近し(直線則), シリコンと酸化膜の界面での反応が成長を律速する。ここで,  $B/A$ は直線速度定数(一次酸化係数とも呼ばれる),  $B$ は放物線速度定数(二次酸化係数とも呼ばれる)と呼ぶ。(2.17)および(2.18)式を模式的に図示すれば図2-7のようになる。また, 図2-8に示すように, 広い範囲での酸化条件下で, Linear-Parabolic方程式(2.12)は酸化膜の成長を正確に記述していることがわかる<sup>2)</sup>。

速度定数 $B/A$ および $B$ がアレニウス(Arrhenius)則に従うとすると,

$$\frac{B}{A} = C_1 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (2.19)$$

$$B = C_2 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (2.20)$$

なる関係が得られる。ここで,  $C_1$  ( $\text{\AA}/\text{s}$ ),  $C_2$  ( $\text{\AA}^2/\text{s}$ ) は定数,  $E_a$ は酸化反応過程での活性化エネルギーを表わす。

Deal-Groveモデルでは, 初期の酸化に対しては単に時間補正值として, (2.15) 式の $\tau$ を導入しているにすぎず, 酸化初期に見られる増速酸化について説明できない。

ウェット酸化(燃焼酸化)では, (2.15) 式の $\tau$ が0, すなわち初期の酸化膜厚 $x_1=0$ となるが, ドライ酸化では,  $\tau$ が無視できない。ドライ酸化における成長の初期段階では, 酸化膜中に大きな圧縮応力が働く。そのような応力は酸化膜中での酸化種の拡散係数を減少させる。酸化膜が厚くなるとシリカの粘性のために応力が減少し, 拡散係数が応力のない場合の値に近づく。したがって, 薄い酸化膜に対しては,  $D/k_s$ の値が小さくなり, (2.12) 式の $Ax_0$ の項を無視することができ, 次式が成り立つ。

$$x_0^2 - x_1^2 = Bt \quad \dots\dots\dots (2.21)$$

$$x_1 = (2Dc * \tau / N_1)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (2.22)$$

$x_1$ は, 時間をゼロまで外挿した場合の初期酸化膜厚である。したがって, ドライ酸化における初期の成長は, 放物線の形に従うものと期待される<sup>20)</sup>。図2-9は異なった温度および酸素分圧に対する酸化時間・酸化膜厚の関係を示したものである。実線は放物線に従う酸化方程式を示したものである。 $t=0$ で $x_1=27 \text{\AA}$ と見積もられる。この初期酸化

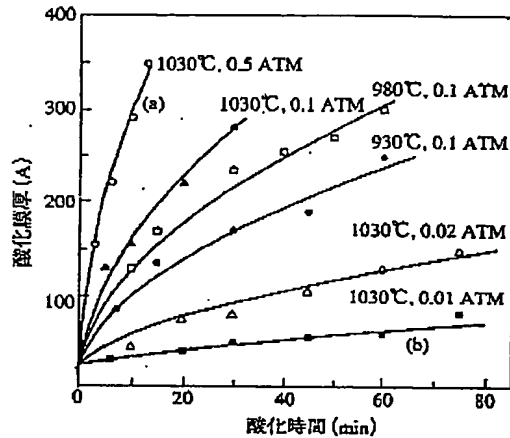


図 2-9

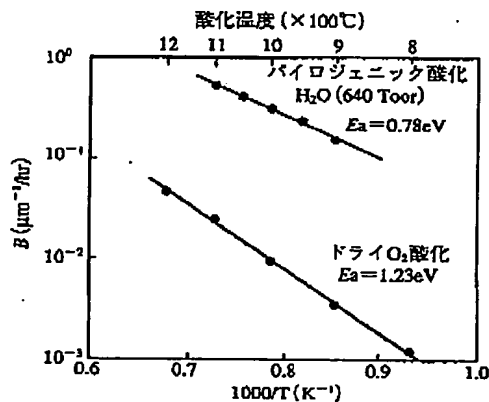
ドライ酸化における酸化膜厚の酸化時間依存性<sup>2)</sup>

図 2-10

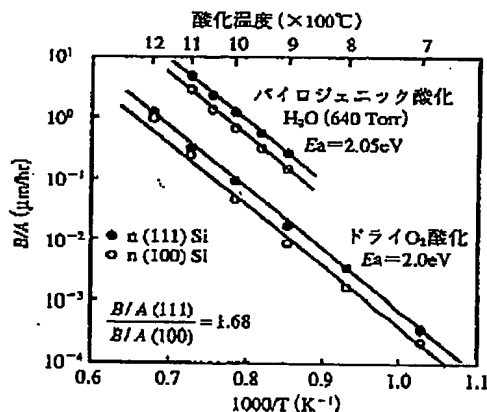
放物線速度定数 (B) の酸化温度および酸化雰囲気依存性<sup>23)</sup>

図 2-11

直線速度定数 (B/A) の酸化温度、酸化雰囲気および結晶面方位依存性<sup>23)</sup>

膜厚は納得できるものである。なぜならばフッ酸で洗浄した後のSi表面は2~3原子層の酸化膜で覆われており、室温で空気に触れることにより酸化膜は成長して20~30 Åになると考えられるからである。しかしながら、初期酸化はいまだ不明な点が多く、初期酸化を記述する多くのモデルが提案されている<sup>3), 21), 22)</sup>。

### 3.3 ドライ酸化とウェット酸化

ドライ酸化とパイロジェニック酸化 (ウェット酸化) の放物線速度定数 (B) の変化と直線速度定数 (B/A) の温度変化の例を図2-10と図2-11に示す<sup>23)</sup>。放物線速度定数での活性化エネルギーは、ドライ酸化の場合、 $E_a=1.23\text{eV}$ 、パイロジェニック酸化では、 $E_a=0.78\text{eV}$ である。これらの値はそれぞれ溶融石英中の酸素あるいは水の拡散係数の活性化エネルギー1.2eV、0.8eVにそれぞれ近いことから、放物線速度定数を支配している要因は酸化膜中の酸化剤の拡散であると考えられる<sup>2), 23) - 25)</sup>。一方、B/Aの活性化エネルギーは、ドライ、ウェット酸化ともに、活性化エネルギー $E_a \approx 2\text{eV}$ であり、この値はSi-Si結合の解離エネルギーの値とほぼ一致している。このことから、直線速度定数においては、いずれも界面の反応が支配していることがわかる。

(2.13) および (2.14) 式から、直線速度定数 B/A、放物線速度定数 B とともに  $c^*$  に比例していることがわかる。1000°Cにおける  $c^*$  の値は、 $5.2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$  ( $\text{O}_2$ )、 $3.0 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) である<sup>24), 25)</sup>。このようにパイロジェニック酸化 (ウェット酸化) の方がドライ酸化に比べ酸化速度定数が大きいのは  $c^*$  の値が大きいためである。すなわち、酸素よりも水の方が酸化膜中で固溶できる量が多い。

ドライ酸化の延長である希釈酸化の場合、直線速度定数 B/A は酸化雰囲気中の酸素分圧に依存しており、

$$B/A \propto P_{\text{O}_2}^m \quad \dots\dots\dots (2.23)$$

と書き表される。指数 $m$ は酸化条件に依存しており<sup>2), 3), 26)</sup>,

$m=1$	$: 50 < P_{O_2} < 760 \text{ Torr} \quad (1100 \sim 1200^\circ\text{C})$
$0.7 < m < 0.8$	$: 1 < P_{O_2} < 20 \text{ atm} \quad (800 \sim 1000^\circ\text{C})$
$m=0.6$	$: 15 < P_{O_2} < 760 \text{ Torr} \quad (1100^\circ\text{C})$

直線速度定数 $B/A$ は、 $c^*/N_1 (1/k_s + 1/h)^{-1}$ と書くことができるが、一般に $k_s \ll h$ であることから、 $B/A = k_s c^*/N_1$ と書ける。一方、放物線速度定数は $P_{O_2}$ に比例しており、また、 $2Dc^*/N_1$ と書き表わされるので、 $c^*$ は $P_{O_2}$ に比例していることがわかる。したがって、界面の反応速度定数 $k_s$ は、

$$k_s \propto P_{O_2}^{m-1} \quad \dots\dots\dots (2.24)$$

このように、ドライ酸化の場合、直線速度定数が単純に $P_{O_2}$ に比例しない理由は、反応速度定数が $P_{O_2}^{m-1}$ に依存しているためである。

### 3.4 基板面方位依存性

ドライ、ウェット酸化のいずれの場合も、酸化速度がSi表面の結晶面方位の違いによって大きく変化することはよく知られている。図2-12に(100)と(111)の二つの面

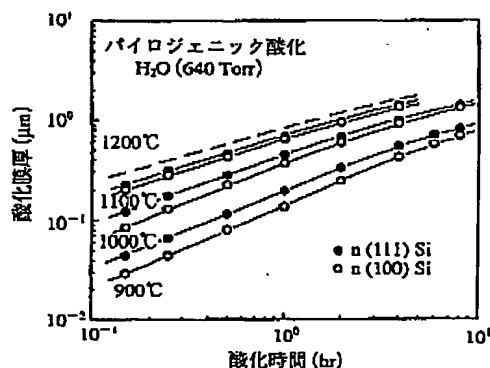


図 2-12  
パイロジェニック酸化における酸化速度の酸化温度および結晶面方位依存性<sup>23)</sup>

表 2-1  
各シリコン面方位と原子密度<sup>27)</sup>

面方位	Si原子面密度 ( $10^{14}$ 個/ $\text{cm}^2$ )
(100)	6.8
(110)	9.6
(111)	11.8

方位のSiを640Torrの水蒸気中で酸化したときの酸化膜の成長の様子を示す<sup>23)</sup>。この場合、900～1100℃にわたって酸化速度は(111) > (100)である。酸化速度の面方位依存性は、界面における反応速度が各面方位で異なることによって生じると考えられた。これについて最も直接的な手掛かりは、各面方位の結晶面でのSi原子密度であろう。すなわち、面密度が大きいほど界面での酸化反応速度が増加するという考え方である。表2-1に各面方位の原子面密度を示す<sup>27)</sup>。図2-12における酸化速度の順と原子面密度の順は一致している((111) > (100))。しかしながら、(110)と(111)の間では事情はもっと複雑である。図2-13に1000℃、ドライ酸化での酸化膜成長の様子を示す<sup>28)</sup>。薄い酸化膜厚の場合には酸化速度は、(110) > (111)の順であり原子面密度の順と一致する。しかし、酸化膜厚が増加するにつれて、(111) > (110)と逆転する。このような面方位間で見られる酸化速度の逆転現象は、酸化速度の面方位依存性が単に界面における酸化反応速度の違いのみに起因しているのではないことを意味し

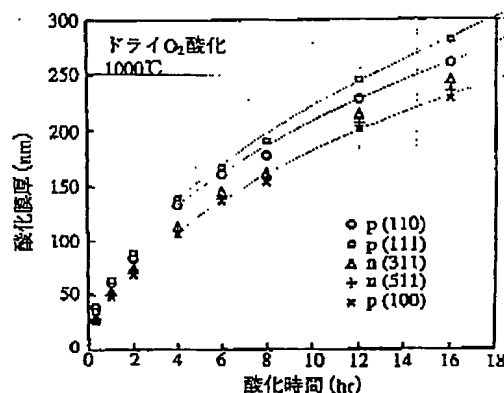


図 2-13

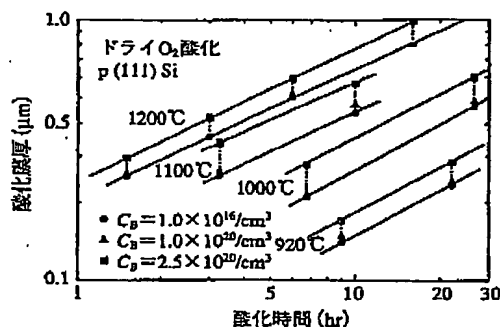
ドライ酸化における酸化速度の結晶面方位依存性<sup>28)</sup>

図 2-14

ドライ酸化における酸化速度の基板ホウ素濃度 ( $C_B$ ) および酸化温度依存性

ている。さらに、十分低圧力に希釈した酸素中の酸化では、酸化速度が  $(100) > (111)$  となって、通常の1気圧のドライ酸化の場合と逆である<sup>29)</sup>。このような複雑な面方位依存性に対しては、酸化によって生じる圧力を取り入れたモデルによって説明する試みがなされているが、まだ十分には理解されていない。

### 3.5 不純物の効果

酸化速度定数は酸素中に含まれる不純物（水や塩素）、あるいはSi基板中の不純物（ホウ素（B）やリン（P））に影響される。水の場合、通常1ppm以下の水分しか含まれないプロセスに、15ppmの水蒸気を意図的に混入させその効果を調べた実験では、明確な酸化速度の増加が観測された。たとえば、Si（100）を800℃、700分間酸化すると、1ppm以下の水分中では300 Åの酸化膜が成長するのに対し、25ppmの水分中では約370 Åの酸化膜が成長する。酸化雰囲気の水分量を抑えるために、2重熔融石英管やコールドトラップ、前段燃焼などが行われている。

ドライ酸素にHClを混合すると酸化速度が増加する。混合率は、典型的には1%から5%である。1%以上のHClの混合に比例して、放物線速度定数  $B$  が増大する<sup>30)</sup>。1000℃と1100℃では、塩酸をわずかに混合するだけで  $B$  が急激に増加する。直線速度定数  $B/A$  は、塩酸の混合率が1%で増加するが、

それ以上混合率を大きくしても大きくならない。この理由は、ClがSiO<sub>2</sub>/Si界面に析出することに関係があると考えられている。

BやPのようなSiでよく使われるドーパントも、高濃度に存在する場合には酸化を促進させる。特に、不純物の影響は、 $n^+$ あるいは $p^+$ 形のSiの酸化の場合に顕著になる。図2-14にドライ酸化における酸化速度のSi基板ホウ素（B）濃度 ( $C_B$ ) 依存性を示す<sup>31)</sup>。Si基板中のホウ素は、酸化の進行に伴い酸化膜中に偏析し、そこにとどまり、SiO<sub>2</sub>の結合構造を弱める。弱められた構造は酸化膜中の酸化種の拡散を促進させ、そのため酸化速度を増大させる。すなわち、Bの酸化促進効果は拡散律速領域で顕著になる。したがって、Bを添加したSiにおいて放物線速度定数  $B$  が大きくなる。

Pを添加したSiの酸化は、表面反応が支配的な温度においてのみ濃度依存性が観測される。この依存性は、PのSi中への偏析によるものである。図2-15にドライ酸化の速度定数のP濃度 ( $C_P$ ) 依存性を示す<sup>31)</sup>。酸化速度の  $C_P$  依存性は低温（920℃）酸化の場合のみ見られ、高温酸化には見られない。これは、 $C_P$  が反応律速領域で影響を及ぼすこと

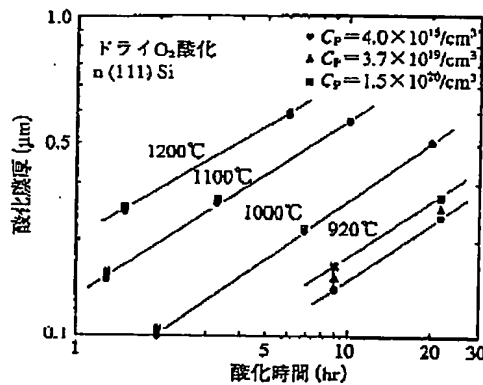


図 2-15

ドライ酸化における酸化速度の基板リン濃度 ( $C_p$ ) および酸化温度依存性<sup>31)</sup>

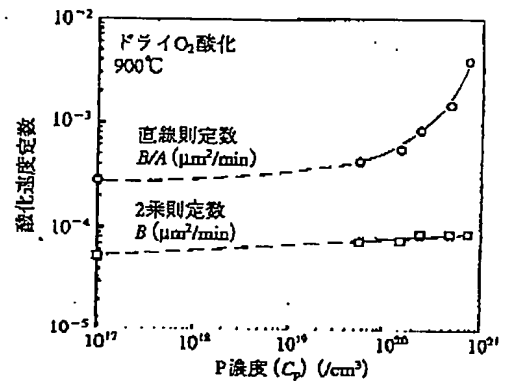


図 2-16

ドライ酸化における酸化速度定数の基板リン濃度 ( $C_p$ ) 依存性<sup>32)</sup>

を示唆するものである。図2-16にドライ酸化の場合の直線速度定数 ( $B/A$ ) および放物線速度定数  $B$  の  $C_p$  依存性を示す<sup>32)</sup>。  $C_p$  が高いところでは、  $B/A$  は顕著に大きくなる。これに対して、酸化膜中では  $P$  濃度は低いので、酸化膜中の酸化種の拡散係数はほとんど変わらない。その結果、放物線速度定数  $B$  は、  $P$  濃度に独立である。  $P$  は  $B$  と異なり、酸化の進行に伴い  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面近傍の  $\text{Si}$  側に偏析する。この高濃度  $P$  はフェルミレベルの位置をシフトさせ、  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面直下の  $\text{Si}$  領域の空孔濃度を高める。酸化種と  $\text{Si}$  の反応サイトは空孔により増加するので酸化速度が増大することになる<sup>33), 34)</sup>。この種の酸化促進は、  $n^+-p$ ,  $p^+-n$  型の横方向の接合を有するデバイスにおいて問題となる。このような酸化速度の差異は酸化膜に大きな段差をつくり、これがその上に形成した金属配線の断線をもたらすことがある。

### 3.6 自然酸化膜の成長

$\text{Si}$  ウェーハ表面には、通常、約  $1\text{nm}$  の厚さの自然酸化膜 (native oxide) が存在している<sup>35) - 38)</sup>。自然酸化膜には、空气中室温において形成される酸化膜、  $\text{RCA}$  洗浄として知られる薬液による洗浄過程で形成されるもの<sup>39)</sup>、超純水によるウェーハの洗浄過程で形成されるものがある<sup>40), 41)</sup>。意図的に形成した熱酸化膜と区別しているが、自然酸化膜と熱酸化膜には形成温度の違いがあるのみで本質的な違いはない。  $\text{Si}$  表面に自然酸化膜が存在すると、  $\text{Si}$  表面は親水性 (hydrophilic) を示す。一方、  $\text{Si}$  表面をフッ化水素酸 ( $\text{HF}$ ) で処理することにより自然酸化膜が除去され、かつ  $\text{Si}$  表面は疎水性 (hydrophobic) に変わる<sup>42)</sup>。  $\text{Si}$  表面の疎水性は、主として表面の  $\text{SiH}$  結合に由来している<sup>43)</sup>。すなわち、  $\text{SiH}$  結合の双極子モーメントが小さいために  $\text{Si}$  表面への酸素分子が吸着せず、自然酸化膜が形成されにくい。図2-17は、フッ酸洗浄後の理想的に有機汚染物を除去した  $\text{Si}$  表面の化学構造を示したものである<sup>44)</sup>。  $\text{Si}$  最表面の  $\text{Si}$  原子のダングリングボンドの大半は  $\text{H}$  原子で、一部が  $\text{F}$  原子あるいは  $\text{OH}$  基で終端されているものと考えられる<sup>45)</sup>。表面は完全に平坦でなく、原子サイズでの凹凸が存在する。この原子サイズの

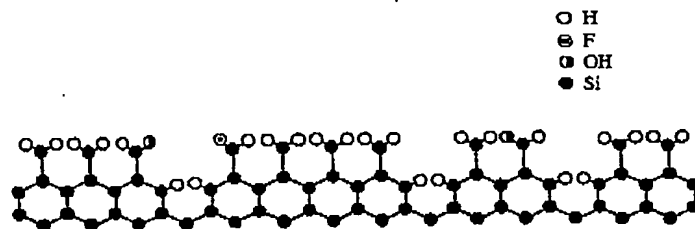


図 2-17

理想的に有機物を除去したHF-純水洗浄後のSi(100)単結晶表面の化学構造<sup>44)</sup>

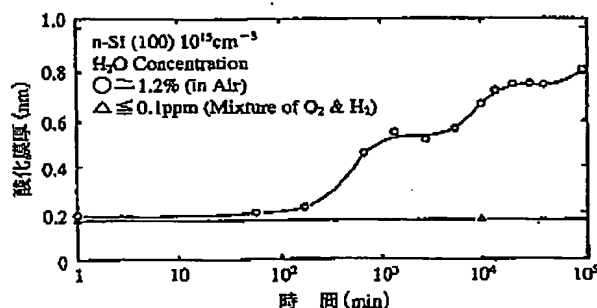


図 2-18

大気中室温におけるSiの自然酸化に及ぼす水分の効果<sup>46)</sup>

凹凸は結晶表面方位にも依存する。洗浄されたSi表面はある条件で自然酸化され、表面の化学的性質は経時変化する。Si表面の化学的性質は、雰囲気、ウェーハの洗浄液、洗浄プロセスに強く依存しており、自然酸化膜や熱酸化膜の成長速度やSiO<sub>2</sub>/Si界面構造を変化させる。

図2-18は、大気中、室温におけるSiの酸化過程におよぼす水分の影響を調べたものである<sup>46)</sup>。酸化雰囲気中の水分の含有量が0.1ppm以下の場合には、測定時間内で酸化が進行していない。水分量が1.2%に増加すると、酸化膜の成長が進行し始める。さらに、階段状に膜厚が増加していることから、酸化膜が層状成長しているものと考えられている<sup>40)・47)</sup>。さらに、大気中、水中にかかわらず、自然酸化膜は酸素と水素が混合状態にある場合のみ成長するという報告もある<sup>40)・41)</sup>。また、自然酸化は、Si表面のステップより進むことが報告されている。ステップが酸素以外の原子で終端されている限り、自然酸化は起こらない<sup>48)</sup>。

Siの自然酸化は、金属表面の酸化と同様な機構で起きていると考えられている<sup>3)</sup>。CabreraとMottは、表面に吸着した酸素イオンと基板との間に発生した電界によって酸素イオンが酸化膜中を移動し、Si表面での反応によって酸化膜が成長する機構を提案した<sup>49)</sup>。酸化速度はこの電界によって律速されられている。このモデルでは酸化膜に吸着した酸化種とSi基板の電位が一致するように、Si基板側から吸着した酸化種へ電子がトンネル効果で移行する。酸化膜表面に生じた電界によってイオン化した酸化種あるいはSiが膜内部ヘドリフトすることで酸化膜が成長すると考える。酸化膜表

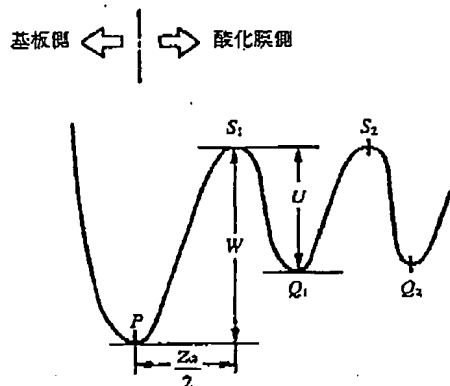


図 2-19  
薄い酸化膜成長のポテンシャルモデル

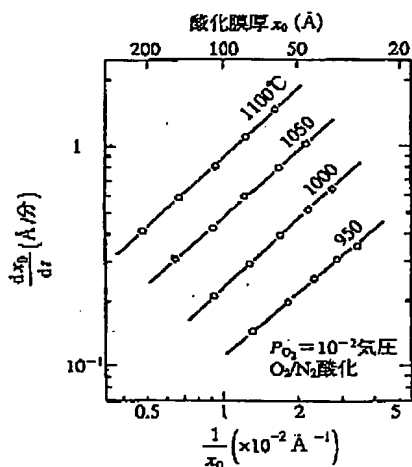


図 2-20  
酸素分圧  $10^{-2}$  気圧のときの酸化速度と酸化膜厚の関係<sup>3)</sup>

面の電位は1V程度であるが、酸化膜厚が非常になくなると、酸化膜内部電界はMV/cmオーダーになり、酸化種のドリフトを引き起こす。

酸化の速度式は図2-19に示すポテンシャルを考えて導く。Pは基板と酸化膜の界面で基板原子が解離する位置を示し、 $Q_1$ ,  $Q_2$ は酸化膜中の格子間位置、 $S_1$ ,  $S_2$ はポテンシャル障壁の頂上の位置を示す。 $W$ は基板原子が解離するのに要するエネルギー、 $u$ は拡散の活性化エネルギーに相当する。基板表面のPの位置にある原子が $Q_1$ に飛び込む確率は $v \exp(-W/kT)$ 、 $v \approx 10^{12}/s$ 、電界 $F$ があるときの確率は $v \exp[-(W - ZeaF/2)/kT]$ 、電界に逆らう方向の確率も考慮し、酸化速度は、

$$\frac{dx_0}{dt} = 2u \sinh\left(\frac{x_1}{x_0}\right) \quad (2.25)$$

$$u = N\Omega v \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (2.26)$$

$$x_1 = \frac{ZeaV}{2kT} \quad (2.27)$$

で表わされる。ここで、 $V$ は基板と酸素吸着層間の接触電位差すなわち酸化膜の両端に発生する電位差である。 $N$ は界面においてイオン化している原子の単位面積当たりの個数、 $\Omega$ はイオン化している原子1個が占有する酸化膜の体積、 $v$ はイオン化している原子の振動数、 $a$ は酸化膜の格子間距離、 $Ze$ はイオン化している原子の実効的な電荷量を表わす。

なお、Cabrera-Mottの速度式は、接触電位差 $V$ が酸化膜厚 $x_0$ にかかる電界 $F (=V/x_0)$ の大きさによって、

$F$ が小さいとき（酸化膜が厚い時）：

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{2ux_1}{x} \quad [2乗則] \quad (2.28)$$

$F$ が大きいとき（酸化膜が薄い時）：

$$\frac{dx_0}{dt} = u \exp\left(\frac{x_1}{x_0}\right) \quad [逆対数則] \quad (2.29)$$

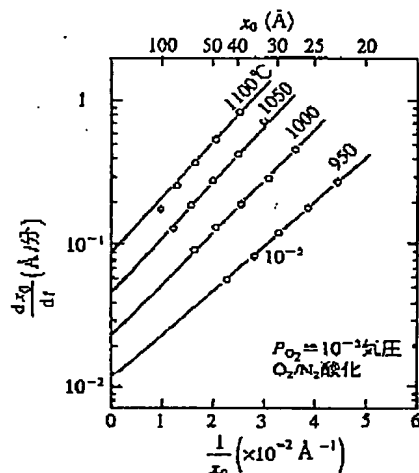


図 2-21  
酸素分圧  $10^{-3}$  気圧のときの酸化速度と酸化膜厚の関係<sup>3)</sup>

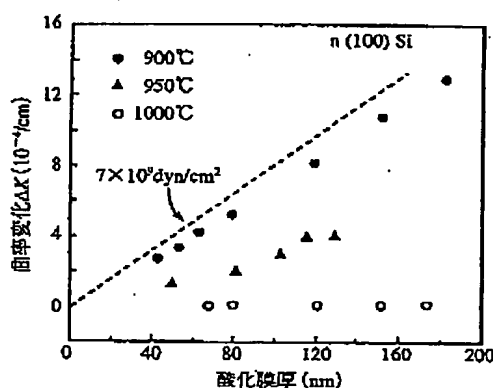


図 2-22  
Siウェーハの曲率変化の酸化温度および酸化膜厚依存性<sup>52)</sup>

となる。(2.29) 式において、酸化膜が厚くなるに従い、Si界面における内部電界の影響は徐々に小さくなることから、表面反応活性化エネルギーは徐々に増加することが理解できる。表面反応活性化エネルギーの増加に伴い、自然酸化は徐々に抑制されていく。このことは、金属酸化膜がある厚さ以上成長しないという事実をうまく説明できる。

図2-20は、酸素分圧が  $10^{-2}$  気圧の時の希釈酸化の場合で、酸化速度は酸化膜厚の逆数に比例していることが示される<sup>3)</sup>。この酸化は (2.28) 式で表わされる。一方、さらに酸素分圧が低い  $10^{-3}$  気圧では、図2-21に示されるように、酸化は (2.29) 式にしたがって進行している。また、Cabrera-Mott の金属自然酸化モデルにより、シリコン初期増速酸化も説明できるという報告もある<sup>3), 50)</sup>。

### 3.7 応力の効果

熱酸化後、酸化膜には圧縮応力 (compressive stress) が働き、その大きさは  $3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  (室温) 程度に及ぶ<sup>51)</sup>。この応力は基本的には  $\text{SiO}_2$  と Si の熱膨張係数の差によってもたらされるものである。酸化膜に加わる応力  $S_{\text{SiO}_2}$  は Si ウェーハに反りをもたす。その反り量を表わす曲率変化 (curvature change)  $\Delta K$  は次式で与えられる<sup>52)</sup>。

$$\Delta K = \frac{6S_{\text{SiO}_2}t_{\text{SiO}_2}(1-\nu_{\text{Si}})}{E_{\text{Si}}t_{\text{Si}}^2} \quad \dots\dots\dots (2.30)$$

ここで、 $t_{\text{SiO}_2}$  は酸化膜の膜厚、 $\nu_{\text{Si}}$  は Si のポアソン比 (poisson's ratio)、 $E_{\text{Si}}$  はヤング率 (Young's modulus) である。

図2-22は各酸化温度で酸化膜が成長中の  $\Delta K$  を示したものである<sup>52)</sup>。酸化温度が  $1000^\circ\text{C}$  の場合、反りはまったく観測されず  $S_{\text{SiO}_2} = 0$  である。酸化温度が低い場合、 $\Delta K$  は酸化膜の成長とともに増大する。 $E_{\text{Si}}(1-\nu_{\text{Si}})^{-1} = 2.28 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$  として<sup>53)</sup>  $900^\circ\text{C}$  のプロットから、 $S_{\text{SiO}_2} = 7 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  が求められる。この値は、上記の値  $3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  よりも大きい。すなわち、酸化温度から室温まで冷却される間に  $\text{SiO}_2$  の一部が解放されるものと考えられる。また、図では、 $975 \sim 1000^\circ\text{C}$  以上の温度では応力を含まない酸化膜が得られることを示している。この温度は  $\text{SiO}_2$  の粘性流動 (viscous flow) が生じる温度と一致する<sup>52), 53)</sup>。Si の熱酸化過程で、Si 原子1個当たりの  $\text{SiO}_2$  の体積は2倍以上に膨張するので、その体積変化から応力は Si ウェーハの臨界応力を越えてしまう。しかしながら、塑性変形を起こさないのは  $\text{SiO}_2$  の粘性流動が作用しているためと考えられている。